

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 773 245 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
14.05.1997 Patentblatt 1997/20

(51) Int. Cl.⁶: C08F 236/10, C08F 212/08,
C09D 109/06, C09D 125/10

(21) Anmeldenummer: 96117484.4

(22) Anmeldetag: 31.10.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI NL PT
SE

(30) Priorität: 11.11.1995 DE 19542077

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Schmidt-Thümmes, Jürgen, Dr.
67141 Neuhofen (DE)
- Wistuba, Eckehardt, Dr.
67098 Bad Dürkheim (DE)
- Dragon, Andree
67346 Speyer (DE)
- Anselmann, Thomas
76829 Landau (DE)

(54) Verwendung einer wässrigen Polymerisatdispersion zur Herstellung von
Wasserdampfsperren

(57) Verwendung einer wässrigen Polymerisatdi-
spersion, deren Polymerisat aus Vinylaromaten und
konjugierten Dienen aufgebaut ist und die einen redu-
zierten Gehalt an Alkalimetallionen aufweist, zur Her-
stellung von Wasserdampfsperren sowie die
alkalimetallarme wässrige Polymerisatdispersion selbst.

EP 0 773 245 A2

Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer wäßrigen Polymerisatdispersion, deren in disperter Verteilung befindliches Polymerisat in radikalisch polymerisierter Form aus

- 5 20 bis 65 Gew.-% wenigstens eines vinylaromatischen Monomen (Monomere A),
 10 35 bis 80 Gew.-% wenigstens einer zwei konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisenden Monomeren (Monomere B) und
 15 0 bis 10 Gew.-% sonstigen wenigstens eine ethylenisch ungesättigten Doppelbindung aufweisenden Monomeren (Monomere C)

aufgebaut ist und deren Gehalt an Alkalimetallionen, bezogen auf die Masse des dispergierten Polymerisats, $\leq 0,5$ Gew.-% beträgt, zur Herstellung von Wasserdampfsperren. Außerdem betrifft vorliegende Erfindung die Herstellung einer solchen wäßrigen Polymerisatdispersion und die wäßrige Polymerisatdispersion selbst.

Luft enthält normalerweise eine bestimmte Wasserdampfmenge, die einen bestimmten Partialdruck ausübt. Diese Wasserdampfaufnahme der Luft ist begrenzt und hängt von der Temperatur ab. Mit steigender Temperatur nimmt das Wasserdampf-Aufnahmevermögen stark zu. Bei der größtmöglichen Dampfmenge ist der Partialdruck gleich dem Sättigungsdruck des Wassers bei derselben Temperatur. Das prozentuale Verhältnis der in der Luft vorhandenen Dampfmenge zur höchstmöglichen nennt man relative Luftfeuchtigkeit. Bei konstantem absoluten Feuchtigkeitsgehalt sinkt beim Erwärmen die relative Luftfeuchtigkeit und steigt umgekehrt beim Abkühlen an. Beim Unterschreiten der Taupunkttemperatur kondensiert die aber den Sättigungswert hinaus vorhandene Dampfmenge zu Tauwasser.

Trennt z.B. eine poröse Wand zwei Bereiche mit unterschiedlichen Partialdrucken von Luft und Wasserdampf, so wandern Wasserdampf bzw. Luftmoleküle durch diese Wand bis zum Konzentrations- bzw. Druckausgleich. Weist die Wand längs ihrer Dicke gleichzeitig einen Temperaturgradienten auf, kann es innerhalb der Wand zur Überschreitung des Sättigungsdrucks des Wassers und somit zu Tauwasserbildung kommen, das die Wand schädigt (z.B. Minderung ihrer wärmeisolierenden Wirkung, Ausbildung von Schimmelpilzen etc.) Vor diesem Hintergrund ist es z.B. wünschenswert, die Innenwände von Feuchträumen (als Feuchträume werden hier Räume bezeichnet, deren Atmosphäre relativ zur Atmosphäre ihrer Umgebung einen erhöhten Wasserdampfgehalt aufweist; Beispiele für Feuchträume sind Küchen, Baderäume, Molkereiräume, Industrieräume, Kellerräume) möglichst wasserdampfundurchlässig zu gestalten, d.h., mit einer Wasserdampfsperre zu versehen. Desgleichen gilt für die Außenwände von Räumen, deren Umgebungsatmosphäre einen relativ erhöhten Wasserdampfgehalt aufweist (z.B. die Außenwände von Kühlräumen). Ein weiteres Anwendungsgebiet für Wasserdampfsperren bilden Holzanstriche. Aufgrund seiner hygrokopischen Beschaffenheit schrumpft bzw. quillt Holz bei wechselnder relativer Luftfeuchtigkeit als Folge der dadurch bedingten Wasseraufnahme bzw. -abgabe, es "arbeitet", womit in der Regel Beschädigungen des Holzanstrichs einhergehen. Es ist daher wünschenswert, entweder die Holzoberfläche vor Aufbringung des eigentlichen Schutanstrichs wasserdampfundurchlässig auszurüsten oder den Holzanstrich selbst wasserdampfundurchlässig zu gestalten.

Aus Römpps Chemie-Lexikon, Achte Auflage, 1981, Cm-G, Franck Verlag, Stuttgart S. 974 ist bekannt, daß die wäßrigen Diofan®-Polymerisatdispersionen der BASF AG Verfilmungen mit hoher Wasserdampfdichtigkeit zu bilden vermögen. In entsprechender Weise empfehlen die Technischen Informationen TI/ED 1037 d, September 1993 u. TI/ED 1652 d, Mai 1993 der BASF AG die Verfilmungen von Diofan A 601 sowie von Diofan A 690 als Wasserdampfsperren sowohl für typische Wandoberflächenmaterialien wie Zementstriche, Beton, Gips, Gipskartonplatten, Preßholzspanplatten, Sperrholz, Hartfaserplatten und Mauerwerke als auch für Holz selbst.

Die Wasserdampfspernwirkung kann dabei in einfacher Weise dadurch erzielt werden, daß man die jeweilige Oberfläche entweder mit der wäßrigen Polymerisatdispersion selbst oder mit einer geeigneten Masse beschichtet, die die wäßrige Polymerisatdispersion als Bindemittel enthält. Beim Abrocknen der Beschichtung erfolgt die Ausbildung des die Spernwirkung ausübenden Polymerisatfilms.

Bemerkenswerterweise handelt es sich bei diesen Diofan-Marken um wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten aus relativ polaren Monomeren (Vinylidenchlorid und n-Butylacrylat), was ausweist, daß die Frage der Wasserdampfdurchlässigkeit einer Polymerisatverfilmung von der Frage der Polarität des zugrunde liegenden Polymerisats entkoppelt zu betrachten ist.

Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft der genannten Diofane ist, daß sie bei den häufigsten Anwendungstemperaturen (5 bis 35°C) Verfilmungen mit erhöhter Elastizität zu bilden vermögen. Dies ist insofern von Bedeutung, als die wasserdampfdicht auszurüstenden Untergründe in der Regel Risse aufweisen, deren Ausdehnung bei Temperaturänderungen Schwankungen unterworfen ist. Aufgrund ihrer erhöhten Elastizität vermögen die Diofanverfilmungen diesen Schwankungen ohne Eigenrißbildung (Rißstellen eröffnen Wasserdampfdurchtritt) in vorteilhafter Weise zu folgen und so eine dauerhafte Wasserdampfsperre zu bilden.

Bemerkenswerterweise vermögen die Diofane das vorgenannte Eigenschaftsprofil auch auf Beschichtungsma-

sen zu übertragen, die neben dem Diofan bis zu 60 % ihres Feststoffgesamtvolumens an feinteiligen mineralischen Materialien wie Füllstoffe und Pigmente zugesetzt enthalten (während Füllstoffe und Pigmente üblicherweise an Hand ihrer unterschiedlichen Feinteiligkeit sowie ihres verschiedenen Brechungsindex begrifflich gegeneinander abgegrenzt werden, soll der Begriff Pigment hier als beide umfassend verwendet werden; in entsprechender Weise bildet vorgenannter Volumenanteil die Pigmentvolumenkonzentration (PVK)). Dies eröffnet die Möglichkeit die Wasserdampfsperren optisch ansprechend sowie in einfacher Weise mit variabler Schichtdicke zu erzeugen.

Auch vermögen die Diofanverfilmungen in hervorragender Weise auf den als mögliche Wandoberflächenmaterialien genannten Materialien zu haften.

Nachteilig an den Diofanen ist jedoch, daß das in ihnen in polymerisierter Form enthaltene Vinylidenchlorid als Funktion der Zeit unter Einwirkung des wäßrigen Dispergiermediums einer fortschreitenden Hydrolyse unter Ausbildung von Chlorwasserstoff unterworfen ist. Letzterer ist unerwünscht und beeinträchtigt u.a. die Lagerstabilität, Verdickbarkeit und Formulierbarkeit entsprechender Beschichtungszubereitungen (z.B. wird als Pigment enthaltenes feinteiliges CaCO_3 durch die Chlorwasserstoffentwicklung angegriffen).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, wäßrige Polymerisatdispersionen für eine Verwendung zur Herstellung von Wasserdampfsperren zur Verfügung zu stellen, die das beschriebene vorteilhafte Eigenschaftsprofil der Diofane einerseits in sich vereinen, andererseits jedoch die beschriebenen Nachteile der Diofane nicht aufweisen.

Demgemäß wurde gefunden, daß sich wäßrige Polymerisatdispersionen, deren in disperser Verteilung befindliches Polymerisat in radikalisch polymerisierter Form aus

- | | | |
|----|------------------|--|
| 20 | 20 bis 65 Gew.-% | wenigstens eines vinylaromatischen Monomeren (Monomere A), |
| | 35 bis 80 Gew.-% | wenigstens eines zwei konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisenden Monomeren (Monomere B) und |
| | 0 bis 10 Gew.-% | sonstigen wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisenden Monomeren (Monomere C) |

aufgebaut ist (bezogen auf die insgesamt einpolymerisiert enthaltene Menge an Monomeren A-C) und deren Gehalt an Alkalimetallionen, bezogen auf die Masse des dispergierten Polymerisats und nachfolgend in einfacher Weise GA genannt, $\leq 0,5$ Gew.-% beträgt, in der geforderten Weise zur Herstellung von Wasserdampfsperren eignen.

Erfindungsgemäß geeignete Monomere A sind u.a. Styrol und die Vinyltoluole (Methylstyrol). Vorzugsweise wird Styrol eingesetzt. Erfindungsgemäß geeignete Monomere B sind u.a. Butadien, 2-Methyl-butadien (Isopren) und das 2,3-Dimethyl-butadien.

Als Monomere C eignen sich u.a. Vinylester von 1 bis 3 C-Atomen aufweisenden Alkancarbonsäuren, Ester der Methacrylsäure oder Acrylsäure mit 1 bis 8 C-Atome aufweisenden Alkanolen, 3 bis 6 C-Atome aufweisende α,β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, die Amide und Nitrile dieser Carbonsäuren, aber auch Olefine wie Ethylen. D.h. mögliche Monomere C sind z.B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und die entsprechenden Methacrylate.

D.h., die erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Polymerisatdispersionen umfassen Ausführungsformen, deren in disperser Verteilung befindliche Polymerisatteilchen 40 bis 60 Gew.-% Monomere A (z.B. Styrol) und 40 bis 60 Gew.-% Monomere B (z.B. Butadien) einpolymerisiert enthalten. In erfindungsgemäßer Weise können vorgenannte Gewichtsanteile aber auch 50 bis 60 Gew.-% (Monomere A) und 40 bis 50 Gew.-% (Monomere B) betragen. Die Menge der in den dispers verteiltten Polymerisaten einpolymerisiert enthaltenen Monomeren C beträgt häufig lediglich bis zu 5 oder bis zu 3 bzw. bis zu 2 Gew.-%. Oft beträgt die Menge an in den dispers verteiltten Polymerisaten einpolymerisiert enthaltenen Monomeren C wenigstens 0,5 Gew.-%.

In einer möglichen Realisierungsform der vorliegenden Erfindung, werden die Monomeren C ausgewählt aus der Gruppe umfassend 3 bis 6 C-Atome aufweisende α,β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide. Häufig umfaßt diese Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacrylamid. Bewährt hat sich ein Gemisch aus 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und deren Amiden als Monomere C. Ein solches Gemisch kann beispielsweise aus Acrylsäure und Acrylamid oder aus Acrylsäure, Itaconsäure und Acrylamid zusammengesetzt sein.

Der z-mittlere Polymerisatteilchendurchmesser \bar{d}_z der erfindungsgemäß einzusetzenden wäßrigen Polymerisatdispersionen beträgt in der Regel ≥ 100 nm bis ≤ 250 nm, häufig auch ≥ 140 nm bis ≤ 200 nm, und läßt sich nach der Methode der quasielastischen Lichtstreuung ermitteln. Der pH-Wert des wäßrigen Dispergiermediums (bezogen auf 25°C u. 1 atm) der erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Polymerisatdispersionen beträgt vorzugsweise ≥ 6 (Glaselektrode). Günstig ist der pH-Bereich 6 bis 10, insbesondere die Bereiche 7 bis 10 und der Bereich 8 bis 9. Der Vorzug dieser pH-Bereiche ist u.a. darin zu sehen, daß sie einerseits eine erhöhte Stabilität der dispersen Verteilung der Polymerisatpartikel selbst als auch andererseits eine erhöhte Stabilität der homogenen Verteilung gegebenenfalls mitzuverwendender feinteiliger Pigmente ermöglichen.

Erfindungsgemäß wesentlich ist, daß der Gehalt der erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Polymerisatdi-

spersionen an Alkalimetallionen, bezogen auf die Masse des dispergierten Polymerisats, $\leq 0,5$ Gew.-% beträgt. Je geringer dieser GA-Wert der erfundungsgemäß einzusetzenden wäßrigen Polymerisatdispersionen ist, desto höher ist in überraschender Weise die resultierende Wasserdampfssperrwirkung ihrer Verfilmungen. D.h. erfundungsgemäß zulässige GA-Werte können $\leq 0,4$ Gew.-%, $\leq 0,3$ Gew.-%, $\leq 0,2$ Gew.-%, $\leq 0,1$ Gew.-%, $\leq 0,05$ Gew.-% und vorzugsweise 0 Gew.-% betragen. Es ist erfundungsgemäß nicht von Nachteil, wenn entsprechende Gehaltsbeschränkungen bezüglich des Beiseins von Erdalkalimetallionen sowie sonstiger Metallionen eingehalten werden.

Die Herstellung der erfundungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Polymerisatdispersionen aus ihren Ausgangsmonomeren A-C kann in an sich bekannter Weise nach der Methode der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation, d.h. unter Zusatz von radikalischem Polymerisationsinitiator, Dispergiermittel sowie gegebenenfalls das 10 Molekulargewicht regelnden Substanzen erfolgen. In einfachster Weise werden dabei alle Ausgangssubstanzen unter Röhren ins Polymerisationsgefäß vorgelegt und anschließend die gewünschte Polymerisationstemperatur eingestellt. Die Zusammensetzung des Polymerisationsansatzes, insbesondere die Zusammensetzung der Monomeren A-C, wird dabei mit Vorteil so gewählt, daß die Glasübergangstemperatur T_g der Verfilmung der resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersion (ermittelt mittels differential scanning calorimetry, 20°C/min., midpoint) -30 bis +15°C, häufig -10 bis 15 +5°C beträgt. Der Zusammenhang zwischen Glasübergangstemperatur und Monomerenzusammensetzung ist dem Fachmann für statistische Copolymerivate und oberhalb von 50000 relativen Molekulargewichtseinheiten liegende Copolymerisatmolekulargewichte in guter Näherung durch die Beziehung nach Fox bekannt.

Nach Fox (F.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] und Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, 1980, VCH Chemie, S. 18 gilt für die Glasübergangstemperatur von Mischpolymerisaten in 20 guter Näherung:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n},$$

25

wobei X^1, X^2, \dots, X^n die Massenbrüche der Monomeren 1, 2, ..., n und T_g^1, T_g^2, T_g^n die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymerisate in Grad Kelvin bedeuten. Die Glasübergangstemperaturen dieser Homopolymerisate der vorgenannten Monomere sind bekannt und z.B. in J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 1st Ed., J. Wiley, New York 1966, 2nd Ed., J. Wiley, New York 1975, und 3rd Ed., J. Wiley, New York, 1989 sowie Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Chemie, Vol. A 21, 1992, S. 169, Table 8, aufgeführt.

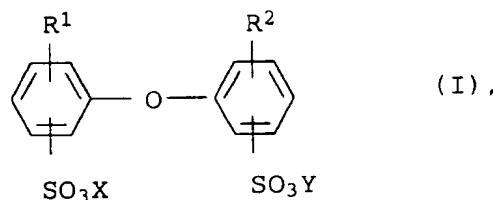
Als radikalische Polymerisationsinitiatoren kommen zur Durchführung der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation vor allem im wäßrigen Medium in der erforderlichen Einsatzmenge lösliche Initiatoren in Betracht. Es kann 35 sich dabei sowohl um Peroxide, Peroxodischwefelsäure und deren Salze, als auch um Azoverbindungen handeln. Vorzugsweise werden solche radikalischen Polymerisationsinitiatoren angewendet, die kein Alkalimetallelement bzw. überhaupt kein Metallelement umfassen. D.h. gegenüber Natriumperoxodisulfat wird erfundungsgemäß Ammoniumperoxodisulfat bevorzugt. Die Polymerisationstemperatur wird normalerweise dem verwendeten Initiatorsystem angepaßt. Sie kann 0 bis 130°C betragen. In Anwendung von Peroxodischwefelsäure oder deren Salzen beträgt sie in der Regel 40 70 bis 130°C, bevorzugt 75 bis 100°C. Der Arbeitsdruck kann bei der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation, der Polymerisationstemperatur und der Flüchtigkeit der zu polymerisierenden Monomeren angepaßt, 1 bis 10 atm und mehr betragen. Niedrige Polymerisationstemperaturen ermöglichen kombinierte Initiatorsysteme, die aus wenigstens einem Reduktionsmittel und wenigstens einem Peroxid und/oder Hydroperoxid zusammengesetzt sind, z.B. tert.-Butylhydroperoxid und Hydroxymethansulfinsäure oder deren Salze, oder Wasserstoffperoxid und Ascorbinsäure. Ganz besonders niedrige Polymerisationstemperaturen ermöglicht die Anwendung kombinierter Initiatorsysteme, die darüber hinaus eine geringe Menge einer im Polymerisationsmedium löslichen Metallverbindung, deren 45 metallischen Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, enthalten. Als Beispiel sei die Kombination Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Wasserstoffperoxid angeführt. In der Regel werden, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, 0,1 bis 3 Gew.-% an radikalischem Polymerisationsinitiator angewendet, wobei Peroxodischwefelsäure und ihre Salze bevorzugt verwendet werden.

Um die Stabilität der resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersion zu gewährleisten werden im Rahmen der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation üblicherweise Dispergiermittel mitverwendet. Als solche kommen alle 50 üblicherweise eingesetzten Dispergiermittel, d.h. sowohl Schutzkolloide als auch Emulgatoren in Betracht. Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Cellulosederivate oder Vinylpyrrolidon enthaltende Copolymerivate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Selbstverständlich können auch Gemische aus Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden verwendet werden. Vorzugsweise werden als Dispergiermittel ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 1000 liegen. Sie unterscheiden sich von den Schutzkolloiden ferner

dadurch, daß sie im Wasser oberhalb der kritischen Micellbildungskonzentration zur Micellbildung befähigt sind.

Mitverwendete Emulgatoren können sowohl anionischer, kationischer oder nichtionischer Natur sein. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Im allgemeinen sind anionische Emulgatoren untereinander und mit nicht-ionischen Emulgatoren verträglich. Werden anionische Emulgatoren eingesetzt, so weisen diese vorzugsweise Ammoniumionen als Gegenion auf. Gebräuchliche Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₉), ethoxylierte Fettkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈ bis C₃₆), sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈ bis C₁₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 2 bis 30, Alkylrest: C₁₀ bis C₁₈) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉ bis C₁₈). Beispielhaft genannt seien die Alkalimetall- bzw. Ammoniumsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure sowie die Alkalimetall- bzw. Ammoniumsalze des Schwefelsäurehalbesters von ethoxyliertem Dodecanol (EO-Grad: 2 bis 4). Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

Als geeignete grenzflächenaktive Substanzen haben sich ferner Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin R¹ und R² Wasserstoff oder C₄-bis C₂₄-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können, erwiesen. In der Formel I bedeuten R¹ und R² bevorzugt lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff, und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei R¹ und R² nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Individuell genannt seien Verbindungen I in denen X und Y Natrium oder Ammonium, R¹ ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R² Wasserstoff oder R¹ ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2 A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company).

In der Regel beträgt die Menge an eingesetztem Dispergiermittel 1 bis 3 Gew.-% bezogen auf die radikalisch zu polymerisierenden Monomeren. Erfindungsgemäß von Vorteil ist, daß zur Herstellung selbst der am bevorzugtesten zu verwendenden wäßrigen Polymerisatdispersionen in der Regel ≤ 2, bzw. ≤ 1,5 bzw. ≤ 1 Gew.-% an Dispergiermittel (in entsprechender Weise wie vorstehend bezogen) ausreichend sind.

Zur Steuerung des Molekulargewichts des resultierenden Polymerisats wird üblicherweise im Beisein von das Molekulargewicht regelnden Substanzen wie Mercaptanen, z.B. n-Dodecylmercantan o. tert.-Dodecylmercantan, polymerisiert. Typischerweise betragen die Einsatzmengen an Molekulargewichtsregler, bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomeren, 0,1 bis 5, meist bis 2,5 Gew.-%.

In der Regel wird unter Inertgasatmosphäre polymerisiert. Großtechnisch erfolgt die Durchführung radikalischer wäßriger Emulsionspolymerisationen meistens in Eisen- oder Stahlkübeln. Um negative Auswirkungen geringster im Verlauf der Polymerisation in Lösung gehender Eisenspuren auszuschließen, setzt man dem Polymerisationsgemisch normalerweise Chelatbildner zu, die Eisenionen zu komplexieren vermögen. Als typischer Vertreter sei Trilon® B genannt (das Dinatriumsalz der Ethyldiaminessigsäure). Üblicherweise sind, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, unter 1 Gew.-% liegende Einsatzmengen an Chelatbildnern ausreichend.

Die großtechnische Durchführung der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Polymerisatdispersionen erfolgt aus Gründen einer sicheren Abfuhr der Reaktionswärme zweckmäßigsterweise nach der Methode der Monomerenzulauffahrweise. D.h., lediglich ein Teil des Polymerisationsansatzes wird ins Polymerisationsgefäß vorgelegt und insbesondere die überwiegende Menge der zu polymerisierenden Monomeren wird nach Maßgabe ihres Verbrauchs dem Polymerisationsgefäß kontinuierlich zugeführt. Vorzugsweise erfolgt die Monomerenzufuhr dabei in im wäßrigen Medium voremulgierter Weise. In der Regel wird die kontinuierliche Monomerenzufuhr von einer synchronen Initiatorzufluhr begleitet. Zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit der mittleren Polymerisatteilchengröße umfaßt die Vorlage zweckmäßigsterweise eine geringe Menge einer sehr feinteiligen vorgebildeten wäßrigen Polymerisatdispersion (einen sogenannten Saatlatex). In typischer Weise beträgt der zahlenmittlere Polymerisatteilchendurchmesser \bar{d}_n des im wesentlichen monodispersen Saatlatex 30 nm. Ferner ist es günstig, wenn es sich bei dem Saatlatex um eine Polystyrolsaat handelt. Aus Gründen einer erhöhten Stabilität der dispersen Verteilung der Saatlatsexpartikel, umfaßt die Vorlage im Falle von copolymerisierenden α,β-monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in der Regel einen Teil derselben. Auch der Chelatbildner ist normaler-

weise Bestandteil der Vorlage. Wird Molekulargewichtsregler mitverwendet, ist dieser in der Regel Bestandteil der Monomerenzulauf.

Zur Entfernung von flüchtigen organischen Bestandteilen aus der resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersion wird diese im Anschluß an das eigentliche Polymerisationsverfahren häufig sowohl chemisch als auch physikalisch desodoriert. Bei der chemischen Desodorierung wird der wäßrigen Polymerisatdispersion spezieller Polymerisationsinitiator (z.B. das System tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit/Aceton) zugesetzt, der in besonders effektiver Weise unter den eigentlichen Polymerisationsbedingungen nicht einpolymerisierte Monomere (Restmonomere) zur Polymerisation initiiert und in die Polymerisatketten chemisch einbindet. Nach Durchführung der chemischen Desodorierung wird zum Zweck der Beseitigung von nicht copolymerisierbaren flüchtigen organischen Bestandteilen meist noch mit Wasserdampf gestrippt (physikalische Desodorierung). Es sind so erfindungsgemäß zu verwendende wäßrige Polymerisatdispersionen erhältlich, deren Restgehalt an flüchtigen organischen Verbindungen < 100 ppm (bezogen auf die Masse der wäßrigen Polymerisatdispersion) beträgt. In der Regel werden nach Beendigung der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation wäßrige Polymerisatdispersionen erhalten, deren wäßriges Dispergiermedium einen pH-Wert < 6 aufweist. Eine pH-Wert Erhöhung des wäßrigen Dispergiermediums wird mit Vorteil durch Zugabe von organischen Aminen und/oder Ammoniak bewirkt. Erfindungsgemäß weniger bevorzugt ist die Verwendung von Metallhydroxiden (z.B. Alkalimetallhydroxiden) zur pH-Erhöhung des wäßrigen Dispergiermediums. Meist erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Polymerisatdispersionen mit einem Feststoffanteil von 40 bis 70, vorzugsweise von 50 bis 60 Gew.-%.

Erfindungsgemäß günstig ist, daß die Verfilmungen der erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Polymerisatdispersionen nicht nur gegenüber Wasserdampf eine erhöhte Sperwirkung aufweisen, sondern auch gegenüber Wasser im flüssigen Aggregatzustand eine erhöhte abweisende Wirkung zeigen. Dies gewährleistet auch bei rückseitiger Durchfeuchtung eine bleibende Haftung und verhindert Blasen- und Rißbildung. Demgemäß eignen sich die erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Polymerisatdispersionen auch als Bindemittel für Dichtungsmassen. Mit besonderem Vorteil werden sie um in Wände angebrachte Installationen herum angewendet, um diese Nahtstellen sowohl gegenüber Wasserdampf als auch Kondenswasser abzudichten. In der Regel wird diesbezüglich zunächst eine Grundbeschichtung aufgebracht in die meist ein Gewebe (z.B. ein Glasfasergewebe) eingelegt wird. Danach wird eine Endbeschichtung aufgebracht.

Wie bereits erwähnt, können die erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Polymerisatdispersionen bereits für sich als wasserdampfsperrende Beschichtung (Grundierung oder Abschlußschicht) aufgebracht werden. Meist werden sie jedoch mit feinteiligen anorganischen Pigmenten versetzt angewendet. Diesbezüglich ist es von Vorteil, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Polymerisatdispersionen auch ein erhöhtes Pigmentbindevermögen aufweisen. Typische Pigmentvolumenkonzentrationen liegen bei bis zu 60, in der Regel 10 bis 60, häufig 10 bis 55, meist 20 bis 45 Vol.-%. Die pigmentierten Systeme eignen sich insbesondere auch als Dichtungsmassen.

Als feinteilige anorganische Pigmente kommen u.a. in Betracht Glimmer, Kaolin, Schwerspat, Talcum, Quarzsand, Quarzmehl, Kreide, Titandioxid, Dolomit, Barytmehl, hydrophobierte feinteilige Kieselsäure, Eisenoxid u.a. Buntpigmente. Gegebenenfalls können auch organische Pigmente zum Zweck der Einfärbung mitverwendet werden. Der Korngrößtdurchmesser solcher Pigmente beträgt meist 1 bis 100 µm. Da die anorganischen Pigmente in der Regel in wäßrigem Medium im wesentlichen unlöslich sind, können so erfindungsgemäß zu verwendende wäßrige Polymerisatzubereitungen erhalten werden, deren Gehalt an im wäßrigen Medium gelösten Alkalimetallionen, bezogen auf die Masse des enthaltenen dispergierten Polymerisats, ≤ 0,5 oder ≤ 0,4 oder ≤ 0,3 oder ≤ 0,2 oder ≤ 0,1 oder ≤ 0,05 oder vorzugsweise ≤ 0,01 bzw. 0 Gew.-% beträgt. Es ist erfindungsgemäß nicht von Nachteil, wenn entsprechende Gehaltsbeschränkungen bezüglich des Beiseins von Erdalkalimetallionen sowie sonstiger Metallionen eingehalten werden.

Neben Pigmenten enthalten als erfindungsgemäß Wasserdampfsperren aufzubringende erfindungsgemäß wäßrige Polymerisatzubereitungen meist noch Entschäumer, Verdicker, Pigmentverteiler und Konservierungsmittel zugesetzt. In der Regel beträgt die Gesamtmenge dieser Hilfsmittel, einschließlich der Dispergiermittel der Wäßrigen Polymerisatgrunddispersion, ≤ 10, bevorzugt ≤ 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der wäßrigen Zubereitung. Vorzugsweise weisen auch diese Hilfsmittel keine in Wasser löslichen Alkalimetallionen bzw. wasserlöslichen Metallionen überhaupt auf. In typischer Weise werden die erfindungsgemäß Wasserdampfsperren in Trockenschichtdicken von bis zu 2 mm, gegebenenfalls auch mehr, aufgebracht. Abschließend bleibt festzuhalten, daß die erfindungsgemäß Wasserdampfsperren auch auf alkalischen Untergründen L_u ; zeitwirksamkeit zeigen, so daß z.B. Hydrolysereaktionen nachfolgend aufgetragener Klebstoffe vermindert oder vermieden werden können.

In der Regel liegt die Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl S_d/S (vgl. Ausführungsbeispiele) der erfindungsgemäß Wasserdampfsperren bei Werten ≥ 10000. Gleichzeitig sind Reißdehnungen von ≥ 200 % sowie eine Reißkraft ≥ 1,5 N/mm² möglich (bezogen auf trocken gelagerte Wasserdampfsperren).

Abschließend seien als weitere mögliche Verwendungen der erfindungsgemäß wäßrigen Polymerisatdispersionen bzw. -zubereitungen festgehalten: die Verwendung als Gründierung (insbesondere von mineralischen Untergründen wie Zementmörtel oder Gipskarton), die Verwendung als Kronenkorkenabdichtung (can sealant), die Verwendung als Additiv zur Modifizierung von Zementmörtel, die Verwendung zur Beschichtung von Beton zum Schutz desselben vor Austrocknung während des Abbindens, sowie die Verwendung als Bindemittel für Korrosionsschutzanstriche

(Schutz vor Wasser).

Beispiel

- 5 a) Herstellung einer erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Polymerisatdispersion ED
In einem mit einem Ankerrührer ausgestatteten 160 l-Stahlreaktor wurden vorgelegt:

10 15000 g Wasser,
1120 g eines feinteiligen wäßrigen Polystyrolsaatlatex ($\bar{d}_n = 30$ nm, Feststoffgehalt = 33 Gew.-%, enthaltend als Dispergiermittel 20 Gew.-%, bezogen auf die Masse an Polystyrol, des Na-Salzes von Dodecylbenzolsulfonat),
53 g Natriumperoxodisulfat
5300 g einer 5 gew.-%igen wäßrigen Itaconsäurelösung und
27 g des Dinatriumsalzes von Ethyleniamintetraessigsäure.

15 Die Vorlage wurde 3 mal mit Stickstoff abgepreßt und unter Rühren auf die Polymerisationstemperatur von 80°C erwärmt, die während der Polymerisation aufrechterhalten wurde. Bei Erreichen einer Kesselinnentemperatur von 70°C wurde damit begonnen als Zulauf 1 eine Monomeremulsion aus

20 16300 g Wasser,
23300 g Butadien,
28600 g Styrol
530 g Acrylsäure,
265 g Acrylamid und
25 1700 g einer 28 gew.-%igen wäßrigen Lösung des Na-Salzes des alpha-Sulfo-omega (Dodecyloxy)poly(oxyethylen) mit einer mittleren EO-Kettenlänge von 2-3 Einheiten und
770 g tert.-Dodecylmercaptan

30 dem Polymerisationskessel innerhalb von 5,5 h kontinuierlich zuzudosieren. Zeitgleich beginnend mit dem Zulauf 1 wurde innerhalb von 6 h als Zulauf 2 eine Lösung von 160 g Natriumperoxodisulfat in 6000 g Wasser dem Polymerisationskessel kontinuierlich zugeführt.

35 Nach beendeter Zufuhr von Zulauf 2 wurde das Polymerisationsgemisch noch 2 Stunden unter Rühren bei 80°C gehalten. Danach wurden unter Aufrechterhaltung der 80°C innerhalb von 2 h eine Lösung 1 aus 105 g tert.-Butylhydroperoxid in 1250 g Wasser und eine Lösung 2 aus 1260 g Wasser, 111 g Natriumdisulfit und 69 g Aceton synchron kontinuierlich in den Polymerisationskessel dosiert (chemische Desodorierung). Anschließend wurde der pH-Wert des wäßrigen Dispergiermediums durch Zusatz einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung ins alkalische verschoben und danach durch Durchleiten von Wasserdampf physikalisch desodoriert.

40 Erhalten wurde eine erfindungsgemäß zu verwendende wäßrige Polymerisatdispersion, deren Feststoffgehalt 53,1 Gew.-% betrug, deren dispergierte Polymerisatteilchen ein \bar{d}_z von 162 nm aufwiesen, deren Dispergiermedium einen pH-Wert von 8,3 zeigte und deren Restgehalt an flüchtigen organischen Bestandteilen unterhalb von 100 ppm lag. Das dispergierte Polymerisat wies nachfolgende Monomerenzusammensetzung auf:

45 54,3 Gew.-% Styrol,
43,7 Gew.-% Butadien,
1,0 Gew.-% Acrylsäure,
0,5 Gew.-% Itaconsäure und
0,5 Gew.-% Acrylamid

50 Die Glasübergangstemperatur ihrer Verfilmungen lag bei -3°C. Bezogen auf die Menge an dispergiertem Polymerisat wies die wäßrige Polymerisatdispersion ED einen Alkalimetallgehalt von 0,14 Gew.-% und einen Dispergiermittelgesamtgehalt von 1 Gew.-% auf.

b) Polymerisatvergleichsdispersionen VD1 bis VD7

55 VD1: Wie ED, die pH-Erhöhung wurde jedoch nicht mit Ammoniak sondern mit Natriumhydroxid durchgeführt. Die resultierende wäßrige Polymerisatdispersion VD1 wies einen Alkalimetallgehalt von 0,99 Gew.-%, bezogen auf dispergiertes Polymerisat, auf.

VD2: Wie ED, die Styrolmenge in Zulauf 1 betrug jedoch 39190 g und die Butadienmenge desselben Zulauf lag

bei 12710 g.

VD3: Wie ED, die Styrolmenge in Zulauf 1 betrug jedoch 5300 g und die Butadienmenge derselben Zulauf lag bei 46600 g.

VD4: Eine wässrige Polymerisatdispersion, deren dispergiertes Polymerisat nachfolgende Monomerenzusammensetzung aufwies:

50 Gew.-% n-Butylacrylat,
 46 Gew.-% Styrol,
 1,5 Gew.-% Acrylamid und
 2,5 Gew.-% Acrylsäure.

Ihr GA-Wert betrug 0,15 Gew.-% und der pH-Wert des wässrigen Dispergiermediums war mit Ammoniak auf 8,3 eingestellt worden. \bar{d}_z betrug 156 nm und der Feststoffgehalt betrug 53 Gew.-%. Die Glasübergangstemperatur ihrer Verfilmungen lag bei +12°C.

VD5: Wie VD4, die Monomerenzusammensetzung lautete jedoch:

51 Gew.-% Styrol,
 45 Gew.-% 2-Ethylhexylacrylat,
 3 Gew.-% Acrylsäure und
 1 Gew.-% Acrylamid.

Der GA-Wert betrug 0,20 Gew.-%, \bar{d}_z belief sich auf 172 nm. Die Glasübergangstemperatur ihrer Verfilmungen lag bei +6°C.

VD6: Wie VD4, die Monomerenzusammensetzung lautete jedoch:

51 Gew.-% 2-Ethylhexylacrylat,
 47 Gew.-% Methylmethacrylat,
 0,25Gew.-% Butandioldiacrylat und
 1,75Gew.-% Acrylsäure.

Der GA-Wert betrug 0,21 Gew.-%, \bar{d}_z betrug 175 nm und die Glasübergangstemperatur ihrer Verfilmungen lag bei -5°C.

VD7: Diofan A 601.

c) Formulierung von wässrigen Polymerisatzubereitungen aus den wässrigen Polymerisatdispersionen ED und VD1 bis VD7, die sich als Wasserdampfsperren eignen.

Formulierungsrezeptur:

465 g wässrige Polymerisatdispersion,
 45 7 g Byk®-035 (Entschäumer der Fa. BYK-Chemie GmbH, Wesel, DE),
 2 g Konservierungsmittel,
 3 g Pigmentverteiler N, 30 gew.-%ig (der Fa. BASF AG, Ludwigshafen, DE),
 3 g Lanco®-Gel CP 15 (Hydroxypropylgalactomanan-Verdicker der Fa. Langer & Co. GmbH, Ritterhude, DE),
 50 5 g Kronos® 2056 (feinteiliges TiO₂ (Rutil) der Kronos Titan-GmbH, Leverkusen, DE),
 3 g Eisenoxidschwarz,
 136 g Barytmehl/N (Korngrößtdurchmesser 40 µm, Fa. Sachtleben GmbH, Duisburg, DE),
 364 g Microdot® 1 (Gemisch aus feinteiligem CaCO₃ und MgCO₃, Korngrößtdurchmesser 5 bis 10 µm, Fa. Norwegian Talk Deutschland GmbH, Bad Soden-Salmünster, DE),
 55 6 g Byk-035
 6 g Collacral® PU, 75,5 gew.-%ig (Assoziativverdicker auf Polyurethanbasis der BASF AG, Ludwigshafen, DE).

Die Pigmentvolumenkonzentration der resultierenden Formulierungen lag bei ca. 40 Vol.-%. Ihr Feststoffgehalt

betrug ca. 77 Gew.-% (die Qualität der Formulierung läßt sich im erfindungsgemäßen Sinn noch verbessern, wenn anstelle von Pigmentverteiler N eine entsprechende Menge an Pigmentverteiler A der Fa. BASF AG eingesetzt wird).

d) Bestimmung der anwendungstechnischen Eigenschaften von Verfilmungen der Formulierungen aus c)

- 5 1. Bestimmung von Reißkraft RK [N/mm²] und Reißdehnung RD [%] in Anwendung einer Abzugsgeschwindigkeit von 200 mm/min nach DIN 53 504 (8 Tage Trockenlagerung sowie 8 Tage Trockenlagerung und anschließend 3 Tage Naßlagerung); 23°C;
- 10 2. Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit Wdd [g/m² Tag] nach DIN 52 615 (Trockenschichtdicke 0,6 mm) bei einem Feuchtegefälle von 50 % zu 93 % relativer Luftfeuchtigkeit und 23°C;
- 15 3. Bestimmung der Wasseraufnahme Wa [Gew.-%] nach 48 h und nach 96 h; 23°C.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigt die nachfolgende Tabelle.

Tabelle

Polyme- risat- disper- sion	RK		RD		Wdd	Wa		S _d
	trocken	naß	trocken	naß		48	96	
ED	1,93	1,13	268	568	1,9	3,5	5	9,9
VD1	2,04	1,13	251	508	10,2	14,8	15,8	1,9
VD2	die Formulierung bildete keinen zusammenhängenden Film							
VD3	0,54	0,32	53	123	1,8	3,8	4,7	10,8
VD4	-	-	-	-	31,2	-	-	0,6
VD5	-	-	-	-	16,6	-	-	1,2
VD6	-	-	-	-	35,2	-	-	0,6
VD7	-	-	-	-	2	-	-	11
(die Formulierung erwies sich als nicht lagerstabil)								

Aus dem Wdd-Wert läßt sich die diffusionsäquivalente Luftsichtdicke S_d [m] errechnen. Sie gibt an, wie dick eine ruhende Luftsicht sein muß, um den gleichen wasserdampfdiffusionsdurchlaßwiderstand wie eine Verfilmung der Dicke S zu haben. Die Wasserdampfdiffusionswiderstandsanzahl, die eine Materialkonstante darstellt, ergibt sich als S_d/S. Sie beträgt für die Formulierung unter Verwendung von ED 17333.

Patentansprüche

1. Wäßrige Polymerisatdispersion, deren in disperser Verteilung befindliches Polymerisat in radikalisch polymerisierte Form aus
 - 50 20 bis 65 Gew.-% wenigstens eines vinylaromatischen Monomeren (Monomere A),
 - 35 bis 80 Gew.-% wenigstens eines zwei konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisenden Monomeren (Monomere B) und
 - 0 bis 10 Gew.-% sonstigen wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisenden Monomeren (Monomere C)
- 55 aufgebaut ist und deren Gehalt GA an Alkalimetallionen, bezogen auf die Masse des dispergierten Polymerisats, ≤ 0,5 Gew.-% beträgt.
2. Wäßrige Polymerisatdispersion nach Anspruch 1, wobei die Monomeren A aus Styrol und/oder Vinyltoluol beste-

hen.

3. Wässrige Polymerisatdispersion nach Anspruch 1, wobei Styrol alleiniges Monomeres A ist.
- 5 4. Wässrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Monomeren B aus Butadien und/oder Isopren bestehen.
- 10 5. Wässrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei Butadien alleiniges Monomeres B ist.
- 15 6. Wässrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Monomeren C ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Vinylester von 1 bis 3 C-Atome aufweisenden Alkancarbonsäuren, Ester der (Meth)acrylsäure mit 1 bis 8 C-Atome aufweisenden Alkanolen, 3 bis 6 C-Atome aufweisende α,β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, Amide von 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, Nitrile von 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Olefine.
- 20 7. Wässrige Polymerisatdispersion nach Anspruch 6, wobei die Monomeren C ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, tert.-Butylacrylat, tert.-Butylmethacrylat, iso-Butylacrylat, iso-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat.
- 25 8. Wässrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, deren in disperser Verteilung befindliches Polymerisat in radikalisch polymerisierter Form aus

40 bis 60 Gew.-%	Monomeren A,
40 bis 60 Gew.-%	Monomeren B und
0 bis 10 Gew.-%	Monomeren C
- 30 9. Wässrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, deren in disperser Verteilung befindliches Polymerisat in radikalisch polymerisierter Form aus

50 bis 60 Gew.-%	Monomeren A,
40 bis 50 Gew.-%	Monomeren B und
0 bis 10 Gew.-%	Monomeren C
- 35 10. Wässrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, deren in disperser Verteilung befindliches Polymerisat zu 0 bis 5 Gew.-% aus Monomeren C in einpolymerisierter Form aufgebaut ist.
- 40 11. Wässrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 10, deren in disperser Verteilung befindliches Polymerisat wenigstens zu 0,5 Gew.-% aus Monomeren C in einpolymerisierter Form aufgebaut ist.
- 45 12. Wässrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Monomeren C ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend 3 bis 6 C-Atome aufweisende α,β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide.
- 50 13. Wässrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Monomeren C ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacrylamid.
- 55 14. Wässrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Monomeren C ein Gemisch aus wenigstens einer 3 bis 6 C-Atome aufweisenden und eine oder zwei Carboxylgruppen umfassenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure und wenigstens einem Amid dieser Carbonsäuren sind.
15. Wässrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 14, deren z-mittlerer Polymerisatteilchendurchmesser ≥ 100 bis ≤ 250 nm beträgt.

16. Wäßrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 14, deren z-mittlerer Polymerisatteilchendurchmesser ≥ 140 bis ≤ 200 nm beträgt.
- 5 17. Wäßrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 16, deren wäßriges Dispergiermedium einen pH-Wert ≥ 6 aufweist.
18. Wäßrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 16, deren wäßriges Dispergiermedium einen pH-Wert von 7 bis 10 aufweist.
- 10 19. Wäßrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei GA $\leq 0,4$ Gew.-% beträgt.
20. Wäßrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei GA $\leq 0,3$ Gew.-% beträgt.
- 15 21. Wäßrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei GA $\leq 0,2$ Gew.-% beträgt.
22. Wäßrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei GA $\leq 0,1$ Gew.-% beträgt.
23. Wäßrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei GA $\leq 0,05$ Gew.-% beträgt.
- 20 24. Wäßrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei die Polymerisatdispersion kein Alkalimetall enthält.
- 25 25. Wäßrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 24, deren dispergiertes Polymerisat eine Glasübergangstemperatur von -30 bis +15°C aufweist.
26. Wäßrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 25, deren dispergiertes Polymerisat eine Glasübergangstemperatur von -10 bis +5°C aufweist.
- 30 27. Wäßrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 26, deren Feststoffgehalt 40 bis 70 Gew.-% beträgt.
28. Wäßrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 26, deren Feststoffgehalt 50 bis 60 Gew.-% beträgt.
- 35 29. Wäßrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 28, deren Verfilmungen eine Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl ≥ 10000 , eine Reißkraft von $\geq 1,5$ N/mm² und eine Reißdehnung ≥ 200 % aufweisen.
- 30 30. Wäßrige Polymerisatzubereitung, die eine wäßrige Polymerisatdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 29 sowie feinteilige Pigmente in einer Pigmentvolumenkonzentration von bis zu 60 Vol.-% enthält.
- 40 31. Wäßrige Polymerisatzubereitung, die eine wäßrige Polymerisatdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 29 sowie feinteilige Pigmente in einer Pigmentvolumenkonzentration von 20 bis 45 Vol.-% enthält.
- 45 32. Wäßrige Polymerisatzubereitung nach Anspruch 30 oder 31, deren Gehalt an im wäßrigen Medium gelösten Alkalimetallionen, bezogen auf die Masse des enthaltenen dispergierten Polymerisats, $\leq 0,5$ Gew.-% beträgt.
33. Wäßrige Polymerisatzubereitung nach Anspruch 30 oder 31, deren Gehalt an im wäßrigen Medium gelösten Alkalimetallionen, bezogen auf die Masse des enthaltenen dispergierten Polymerisats, $\leq 0,3$ Gew.-% beträgt.
- 50 34. Wäßrige Polymerisatzubereitung nach Anspruch 30 oder 31, deren Gehalt an im wäßrigen Medium gelösten Alkalimetallionen, bezogen auf die Masse des enthaltenen dispergierten Polymerisats, $\leq 0,2$ Gew.-% beträgt.
35. Wäßrige Polymerisatzubereitung nach einem der Ansprüche 30 bis 34, deren Verfilmungen eine Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl ≥ 10000 , eine Reißkraft von $\geq 1,5$ N/mm² und eine Reißdehnung ≥ 200 % aufweisen.
- 55 36. Verwendung einer wäßrigen Polymerisatdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 zur Erzeugung einer Wasserdampfsperre.
37. Verwendung einer wäßrigen Polymerisatzubereitung gemäß einem der Ansprüche 31 bis 35 zur Erzeugung einer

Wasserdampfsperre.

38. Verwendung einer wäßrigen Polymerisatdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 zum Beschichten von Substraten.

5 39. Verwendung einer wäßrigen Polymerisatzubereitung gemäß einem der Ansprüche 31 bis 35 zum Beschichten von Substraten.

10 40. Verwendung nach Anspruch 38 oder 39, wobei das Substrat Beton, Gips, Gipskarton, Preßholz, Sperrholz, Hartfasern, Holz, Zementmörtel, Mauerwerk oder Zement ist.

15 41. Substrate, die mit einer Verfilmung einer wäßrigen Polymerisatdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 beschichtet sind.

42. Substrate, die mit einer Verfilmung einer wäßrigen Polymerisatzubereitung gemäß einem der Ansprüche 31 bis 35 beschichtet sind.

15 43. Verwendung einer wäßrigen Polymerisatdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 zum Beschichten der Innenwände von Feuchträumen.

20 44. Verwendung einer wäßrigen Polymerisatdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 zum Beschichten der Außenwände von Kühlräumen.

25 45. Verwendung einer wäßrigen Polymerisatzubereitung gemäß einem der Ansprüche 31 bis 35 zum Beschichten der Innenwände von Feuchträumen.

46. Verwendung einer wäßrigen Polymerisatzubereitung gemäß einem der Ansprüche 31 bis 35 zum Beschichten der Außenwände von Kühlräumen.

30 47. Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Polymerisatdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 30 durch radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation der Ausgangsmonomeren A, B und gegebenenfalls C in dem gewünschten Polymerisataufbau entsprechenden Verhältnis, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erhöhung des pH-Wertes des wäßrigen Dispergiermediums Ammoniak und/oder ein organisches Amin zusetzt.

35 48. Verwendung einer wäßrigen Polymerisatzubereitung gemäß einem der Ansprüche 31 bis 35 als Dichtungsmasse.

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 773 245 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
29.12.1997 Patentblatt 1997/52

(51) Int. Cl.⁶: C08F 236/10, C08F 212/08,
C09D 109/06, C09D 125/10,
C09D 109/08, C08F 212/06,
C08F 2/22

(43) Veröffentlichungstag A2:
14.05.1997 Patentblatt 1997/20

(21) Anmeldenummer: 96117484.4

(22) Anmeldetag: 31.10.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI NL PT
SE

(30) Priorität: 11.11.1995 DE 19542077

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• Schmidt-Thümmes, Jürgen, Dr.
67141 Neuhofen (DE)
• Wistuba, Eckehardt, Dr.
67098 Bad Dürkheim (DE)
• Dragon, Andree
67346 Speyer (DE)
• Anselmann, Thomas
76829 Landau (DE)

(54) **Verwendung einer wässrigen Polymerisatdispersion zur Herstellung von Wasserdampfsperren**

(57) Verwendung einer wässrigen Polymerisatdispersion, deren Polymerisat aus Vinylaromaten und konjugierten Dienen aufgebaut ist und die einen reduzierten Gehalt an Alkalimetallionen aufweist, zur Herstellung von Wasserdampfsperren sowie die alkalimetallarme wässrige Polymerisatdispersion selbst.

EP 0 773 245 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 7484

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)		
X	GB 737 158 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 21.September 1955 * Ansprüche 1,10; Tabelle 3 * ---	1-48	C08F236/10 C08F212/08 C09D109/06 C09D125/10 C09D109/08 C08F212/06 C08F2/22		
X	US 2 847 404 A (J.B.HOERTZ) 12.August 1958 * Anspruch 1 *	1			
A	FR 2 342 992 A (CANADIAN IND) 30.September 1977 * Seite 1, Zeile 21 - Zeile 25; Anspruch 1 * -----	1,36			
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)		
			C09D C08F		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	29.Okttober 1997	Van Humbeeck, F			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist				
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument				
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				